

Branched-chain unsatd. fatty materials useful as lubricant & reacting unsatd. fatty material with nitrile and/or acetylenic halide

Patent number: DE4218051
Publication date: 1993-12-02
Inventor: BEHR ARNO DR [DE]; HANDWERK HANS-PETER [DE]
Applicant: HENKEL KGAA [DE]
Classification:
- International: C07C69/52; C07C57/02; C07C51/353; C07C67/347; C10M129/70
- European: C07C51/347; C07C67/347; C10M129/40; C10M129/70; C10M129/74
Application number: DE19924218051 19920601
Priority number(s): DE19924218051 19920601

Abstract of DE4218051

New branched-chain unsatd. fatty materials (I) are obtainable by reacting uns nitriles (III) and/or acetylenically unsatd. hydrocarbons (IV) in the presence of fatty acids of formula R_1OH (IIa), esters of formula R_2OR_3 (IIb) or triglyceride R_4-R_6 = 6-24C aliphatic acyl contg. 1-5 double bonds, R_3 = 1-4C alkyl. (III) and $R_7(CH_2)_nCN$ (IIIa) and (IVa) respectively, where R_7 = Me, Ph or CN, R_8 and $COOH$ or $COOR_{10}$, R_{10} = 1-4C alkyl, n, p and q = 0-10. The reaction is effected (PC) at 30-150 deg.C and 1-10 bar for 1-1500 min. in the presence of 0.1-5 m ADVANTAGE - (I) are useful as lubricant additives, esp. pour point depressant catalysts is avoided (cf. Compr. Organomet. Chem. 8, 426, 1982). In an example, 5.7 g. acetylenedicarboxylic acid and 324 mg. $SnCl_4$ was stirred in an autogenous pressure (3-5 bar) for 24 hrs. An adduct was obtained as a dark red l

Data supplied from the **esp@cenet** database - Work

THIS PAGE BLANK (USPTO)



13

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 18 051 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
C 07 C 69/52
C 07 C 57/02
C 07 C 51/353
C 07 C 67/347
C 10 M 129/70

⑲ Aktenzeichen: P 42 18 051.1
⑳ Anmeldetag: 1. 6. 92
㉑ Offenlegungstag: 2. 12. 93

DE 42 18 051 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Behr, Arno, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Handwerk,
Hans-Peter, 4000 Düsseldorf, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung ungesättigter, verzweigter Fettstoffe

⑤⑦ Ungesättigte, verzweigte Fettstoffe lassen sich herstellen, indem man ungesättigte Fettstoffe in Gegenwart von Zinnhalogenide mit Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt. Die Produkte eignen sich als Schmierstoffadditive.

DE 42 18 051 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 93 308 048/430

8/60
BNS page 1

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ungesättigte, verzweigte Fettstoffe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man ungesättigte Fettstoffe in Gegenwart von Zinnhalogeniden mit Nitrilen und/ oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt sowie deren Verwendung als Schmierstoffadditive.

Stand der Technik

Verzweigte Fettstoffe zeichnen sich gegenüber linearen Fettstoffen durch niedrigere Stockpunkte und geringere Flüchtigkeit aus. Ein bewährtes Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise in der Addition von Maleinsäureanhydrid (MSA) an ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester ("Maleinierung").

In Compr. Organomet. Chem. (ed. G. Wilkinson), Pergamon Press, Vol.8, 1982, S.426 berichten Keim, Behr und Röper über die Verknüpfung von Mono- und Dien mit Alkinen und Nitrilen in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren. Da die Katalysatorrückgewinnung jedoch äußerst schwierig ist, kommt ein derartiges Laborverfahren schon aus ökonomischen Gründen für eine technische Realisierung kaum in Betracht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung ungesättigter, verzweigter Fettstoffe zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind ungesättigte, verzweigte Fettstoffe, dadurch erhältlich, daß man ungesättigte Fettstoffe in Gegenwart von Zinnhalogeniden mit Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt.

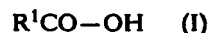
Überraschenderweise konnte gezeigt werden, daß die Addition von Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen an ungesättigte Fettstoffe rasch und mit zufriedenstellenden Adduktausbeuten erfolgt, wenn man als Katalysatoren Zinnhalogenide, insbesondere Zinntetrachlorid, verwendet und die Reaktion gegebenenfalls in Anwesenheit von Propylencarbonat als Lösungsmittel durchführt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter, verzweigter Fettstoffe, bei dem man ungesättigte Fettstoffe in Gegenwart von Zinnhalogeniden mit Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung der ungesättigten, verzweigter Fettstoffe kommen

- a1) ungesättigte Fettsäuren,
- a2) ungesättigte Fettsäureniedrigalkylester sowie
- a3) ungesättigte Fettsäureglycerinester in Betracht.

a1) Unter ungesättigte Fettsäuren sind dabei Stoffe der Formel (I) zu verstehen,



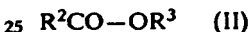
in der

R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Undecensäure, Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Konjuensäure, Ricinensäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure. Wegen ihrer leichten Verfügbarkeit ist die Verwendung von Ölsäure bevorzugt.

Wie in der Fettchemie üblich, können auch technische Fettsäureschnitte eingesetzt werden, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Die Fettsäureschnitte können herstellungsbedingt auch gesättigte Anteile enthalten, sofern deren Anteil 50 Gew. -% nicht übersteigt. Vorzugsweise werden Fettsäuren mit Iodzahlen oberhalb von 50, insbesondere auf Basis von Rüböl und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Olivenöl, Rindertalg oder Fischöl eingesetzt.

a2) Unter ungesättigten Fettsäureniedrigalkylester sind die Ester der oben genannten ungesättigten Fettsäuren mit Niedrigalkoholen zu verstehen, die der Formel (II) folgen,

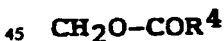


in der

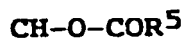
R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester der Undecensäure, Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Konjuensäure, Ricinensäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Clupanodonsäure. Bevorzugt ist der Einsatz von Ölsäuremethylester.

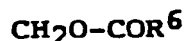
a3) Neben den Estern der genannten ungesättigten Fettsäuren mit Niedrigalkoholen kommen als Ausgangsstoffe auch die entsprechenden ungesättigten Fettsäureglycerinester in Betracht, die der Formel (III) folgen,



|



|



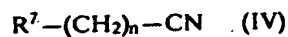
(III)

in der R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

Typische Beispiele sind Triglyceride auf synthetischer, insbesondere jedoch natürlicher Basis, wie Rüböl und Sonnenblumenöl neuer Züchtung, Olivenöl, Korianderöl, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, Meadowfoamöl, Leinöl, Rindertalg, Schweineschmalz oder Fischöl. Die natürlichen Fettsäureglycerinester können gesättigte Fettsäuren sowie Partialglyceride enthalten, sofern deren Anteile jeweils nicht mehr als 50 Gew. -% ausmachen. Vorzugsweise werden Fettsäureglycerinester einge-

setzt, die eine Iodzahl von 50 bis 150 aufweisen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen ungesättigten, verzweigten Fettstoffe kommen Nitrile der Formel (IV) in Betracht,

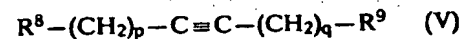


in der

R^7 für eine Methyl-, Phenyl- oder Nitrilgruppe und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

Typische Beispiele sind Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Bernsteinsäuredinitril und Adiponitril.

Unter acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind Verbindungen der Formel (V) zu verstehen,



in der

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Methyl-, Phenyl-, Nitril-, Hydroxyl-, Carboxyl- oder Estergruppe $COOR^{10}$,

R^{10} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie p und q unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

Typische Beispiele sind Propin, Butin, Pentin, Phenylacetylen, Diphenylacetylen, Acetylendicarbonsäure, Propargylalkohol sowie Propiolsäure und deren Niedrigalkylester.

Vorzugsweise werden solche Nitrile und acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe eingesetzt, die bei Umgebungsbedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 20°C und einem Druck von 1 bar, flüssig oder fest vorliegen und somit leicht gehandhabt werden können.

Als Katalysatoren für die Addition der Halogenverbindungen an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe kommen Zinnhalogenide in Betracht. Typische Beispiele sind die Bromide, Chloride und Iodide des Zinns in den Oxidationsstufen +II und +IV, insbesondere Zinntetrachlorid sowie Alkylzinnhalogenide wie beispielsweise Dimethylzinnchlorid.

Die ungesättigten Fettstoffe und die Nitrile bzw. acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe können im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 5 eingesetzt werden.

Die Menge an Zinnhalogeniden kann 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 1 Mol.-% — bezogen auf die ungesättigten Fettstoffe — betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Dioxan, Ethylencarbonat, Glycerincarbonat oder insbesondere Propylencarbonat als Lösungsmittel durchgeführt.

Die Umsetzung gelingt bereits, wenn die einzelnen Reaktionspartner unter Erwärmen über eine gewisse Zeit miteinander in Kontakt gebracht werden. Um einen Verlust an Ausgangsstoffen zu verhindern, empfiehlt es sich, die Umsetzung in einem Druckgefäß, beispielsweise einem Glasautoklaven durchzuführen, wobei sich ein autogener Druck von 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 5 bar einstellen kann. Die Temperatur kann dabei 30 bis 150 vorzugsweise 70 bis 130°C, die Reaktionsdauer 1 bis 1500, vorzugsweise 10 bis 360 min betragen.

Wird die Reaktion in Gegenwart von Propylencarbonat durchgeführt, kann das Lösungsmittel in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Ausschütteln mit Wasser abgetrennt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen ungesättigten, verzweigten Fettstoffe stellen im wesentlichen Gemische von 1 : 1-, 1 : 2-, 1 : 3- und 1 : 4-Addukten der Nitrile bzw. acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe an die ungesättigten Fettstoffe dar. Die Verteilung der Komponenten ist statistisch und ergibt sich unmittelbar aus den gewählten Einsatzverhältnissen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die ungesättigten, verzweigten Fettstoffe zeigen stockpunktniedrigende Eigenschaften und eignen sich als Additive zur Herstellung von Schmierstoffen, in denen sie in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiel 1

In einem 400-ml-Glasautoklaven mit Magnetrührvorrichtung wurde eine Mischung aus 7,4 g (25 mmol) Ölsäuremethylester (Edenor® MeTiOs, Verkaufsprodukt Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG), 5,7 g (50 mmol) Acetylendicarbonsäure sowie 324 mg (1,25 mmol) Zinntetrachlorid vorgelegt und in 10 ml Propylencarbonat dispergiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 130°C und einem autogenen Druck von 3 bis 5 bar über einen Zeitraum von 24 h gerührt. Das Addukt der Acetylendicarbonsäure an den Ölsäuremethylester wurde als dunkelrot gefärbte Flüssigkeit in einer Ausbeute von 50 % der Theorie erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

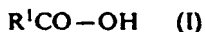
Analog Beispiel 1 wurden 7,4 g Ölsäuremethylester, 5,7 g Acetylendicarbonsäure und 625 mg (1,25 mmol) Hexachloroplatinsäure in 10 ml Propylencarbonat zur Reaktion gebracht. Die Adduktausbeute betrug 39 % der Theorie.

Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, auf den Zusatz von Hexachloroplatinsäure als Katalysator jedoch verzichtet. Die Adduktausbeute betrug 8 % der Theorie.

Patentansprüche

1. Ungesättigte, verzweigte Fettstoffe, erhältlich durch Umsetzung von ungesättigten Fettstoffen mit Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Zinnhalogeniden.
2. Verfahren zur Herstellung ungesättigter, verzweigter Fettstoffe, bei dem man ungesättigte Fettstoffe in Gegenwart von Zinnhalogeniden mit Nitrilen und/oder acetylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte Fettstoffe Fettsäuren der Formel (I) einsetzt.



in der

R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte Fettstoffe Fettsäureniedrigalkylester der Formel (II) einsetzt,

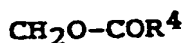


in der

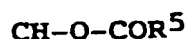
R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen und

R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

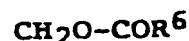
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als ungesättigte Fettstoffe Fettsäureglycerinester der Formel (III) einsetzt,



|



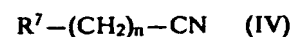
|



in der

R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für aliphatische Acylreste mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

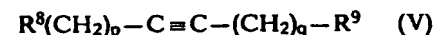
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrile der Formel (IV) einsetzt,



in der

R^7 für eine Methyl-, Phenyl- oder Nitrilgruppe und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man acetylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel (V) einsetzt,



in der

R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Methyl-, Phenyl-, Nitril-, Hydroxyl-, Carboxyl- oder Estergruppe $COOR^{10}$,

R^{10} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie

p und q unabhängig voneinander für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zinnhalogenid Zinntetrachlorid einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ungesättigten Verbindungen im mo-

laren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zinnhalogenide in Mengen von 0,1 bis 5 Mol-% — bezogen auf die ungesättigten Fettstoffe — einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Propylencarbonat als Lösungsmittel durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 30 bis 150°C durchführt.

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter autogenen Drücken von 1 bis 10 bar durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung über einen Zeitraum von 1 bis 1500 min durchführt.

15. Verwendung der ungesättigten, verzweigten Fettstoffe nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 14 als Schmierstoffadditive.